This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 : C09D 5/16

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17733

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05627

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Oktober 1997 (13.10.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 44 224.9 24. Oktober 1996 (24.10.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: ~~BAYER~~ AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: PODSZUN, Wolfgang [DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, D-51061 Köln (DE). ~~MECHTEL,~~ Markus [DE/DE]; Berrenrather Strasse 183, D-50937 Köln (DE). KAESLER, Karl-Heinz [DE/DE]; Im Plackenbruch 26a, D-51467 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht.

Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: ANTIFOULING PAINT

(54) Bezeichnung: ANTIFOULINGBESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to the use of microencapsulated heavy-metalfree biocides in antifouling paints.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben wird die Verwendung von mikroverkapselten schwermetallfreien Bioziden in Antifoulingbeschichtungsmitteln.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Antifoulingbeschichtung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von mikroverkapselten schwermetallfreien Bioziden in Antifoulingbeschichtungsmitteln.

Antifoulingbeschichtungen zur Verhinderung von Bewüchsen aus Algen, Seepocken, Röhrenwürmern, Muscheln oder anderen Meeresorganismen an der Oberfläche von Gegenständen, die mit See- oder Brackwasser in Kontakt kommen, werden seit langem angewendet. Die Bewuchsbildung stellt insbesondere bei Schiffen ein großes Problem dar, da der Reibungswiderstand erhöht wird und infolge des gesteigerten Energieverbrauchs und häufigen Trockendockaufenthalten die Betriebskosten deutlich gesteigert werden.

Man kann zwischen biozidhaltigen und biozidfreien Antifoulingbeschichtungen unterscheiden. Biozidfreie Antifoulingbeschichtungen besitzen Antihafteigenschaften, die das Festsetzen von Meeresorganismen verhindern sollen. Die Wirksamkeit der bisherigen biozidfreien Antifoulingbeschichtungen ist jedoch begrenzt, so daß eine mechanische Reinigung des Schiffsrumpfes oder der Unterwasserkonstruktion in relativ kurzen Zeiträumen notwendig wird. Besser wirksam sind Antifoulingbeschichtung die Biozide enthalten, die die bewuchsbildenden Organismen abtöten. Übliche Antifoulingbiozide sind organische Zinnverbindungen. Auch Kupfer-Antimon und Wismutverbindungen wurden vorgeschlagen; diese sind allerdings weniger wirksam. Der Nachtteil der bisherigen biozidhaltigen Antifoulingbeschichtungen ist ihre geringe Umweltvertäglichkeit. Besonders problematisch sind schwermetallhalige Antifoulingbiozide, da diese eine Kontamination des Seewassers und des Seebodens, insbesondere im Bereich von Häfen verursachen.

Im Unterschied zu diesen schwermetallhaltigen Bioziden weisen schwermetallfreie Biozide, die im allgemeinen weniger ökotoxisch sind, da sie häufig im Meerwasser zu nichttoxischen Metaboliten abgebaut werden können, keine gute Langzeitwirkung auf, da der Wirkstoff offensichtlich bereits in der Beschichtung vorzeitig abgebaut wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung einer hochwirksamen Antifoulingbeschichtung mit guter Langzeitwirkung und verbesserter Umweltverträglichkeit.

Es wurde nun gefunden, daß Antifoulingbeschichtungen mit schwermetallfreien Bioziden eine verbesserte Langzeitwirkung aufweisen, wenn das Biozid in mikroverkapselter Form vorliegt.

Gegenstand der Erfindung sind also Antifoulingmittel bzw. Antifoulingbeschichtungen auf der Basis von Filmbildnern und Bioziden, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Biozide mikroverkapselt sind.

Als Biozide eignen sich vorzugsweise schwermetallfreie Algizide, Fungizide, Insektizide, Molluskizide und Bakterizide.

Triazole:
Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexconazole, Metconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Amitrole, Azocyclotin, Epoxyconazole, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Paclobutrazol, (±)-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Triflumizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Imidazole:
Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole.

Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine;

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph; Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram:
Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;
Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformadehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium, N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributyl, K-Salze;

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd; Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw;

quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid. Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid;

Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butyl-

carbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-butylharnstoff, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze.

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, N-Methylolchloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, ß-Brom-ß-nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Cu-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion;

Dialkyldithiocarbamate wie Na-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion,

N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon,

Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

Desweiteren werden auch gut wirksame Mittel mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide:

Methyl-(E)-methoximino[α-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate,Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyan-phenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,

Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolinate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluromide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α-1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon;

Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α-2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxybenzyl-ether oder

(Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen;

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl-]N^2-cyano-N^1-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos,

Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate;

Molluscicides:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb;

Algicide:

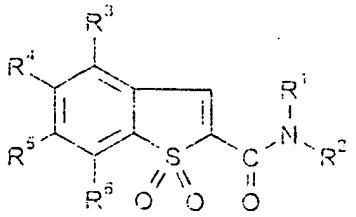
Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine;

Herbicides:

Diuron, Dichlorophen, Endothal, Fentinacet, Quinochlamine.

Als Biozide eignen sich vorzugsweise Algizide wie Diuron, Dichlorophen, Endothal, Fentinacetat, Quinoclamine, Molluscicide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fungizide wie Dichlofluanid, Tolylfluanid, Iodpropargylbutylcarbamat, Fluorfolpet und Azole wie Tebuconazole oder herkömmliche Antifoulingwirkstoffe wie 2-(N,N-Dimethyl-thiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Tetrabutyldistannoxan, 2-tert.-Butyl-amino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-iso-thiazolin-3-on, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalodinitril, Tetramethylthiuramdisulfid, 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, Diiodmethylparatrylsulfon, Thiabendazol, Tetraphenylboronpyridinsalz, Natriumsalz von 2-Pyridinthiol-1-oxid.

Erfindungsgemäß bevorzugte Biozide sind auch Benzothiophen-2-carboxamid-S,S-dioxide der Formel (I)



(I),

in welcher

R^1 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für Alkenyl oder Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, Aralkenyl, Aralkinyl oder Aryl steht,

R^2 für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder

R^1 und R^2 gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen und

R^3, R^4, R^5 und R^6 unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen, insbesondere die Verbindung N-Cyclohexylbenzothiophen-2-carboxamid-S,S-dioxid.

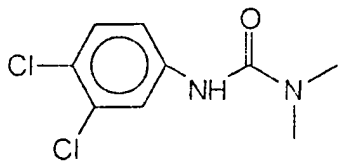
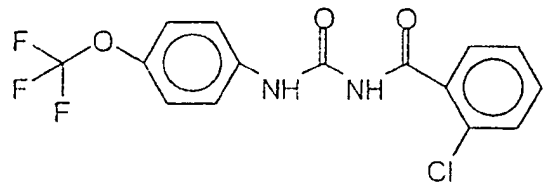
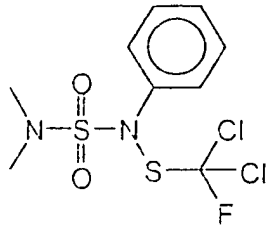
Besonders gute Wirkungen werden auch mit Wirkstoffkombinationen vorzugsweise der genannten Biozide erzielt.

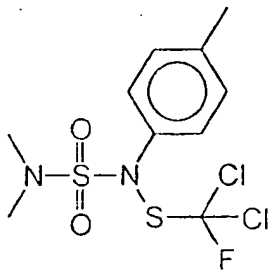
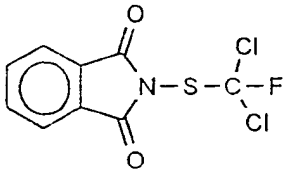
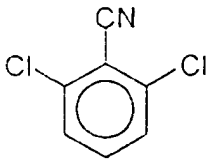
Besonders bevorzugt sind diejenigen Biozide die abbaubar sind.

Unter abbaubar im Sinne der Erfindung werden solche Biozide verstanden, die im Meerwasser bei 25°C eine Halbwertszeit von weniger 180 Tagen, vorzugsweise weniger als 90 Tagen aufweisen. Der Mechanismus der Abbaureaktion ist für den erfinderischen Effekt nicht entscheidend. Es kann ein chemischer Abbau durch z.B. Hydrolyse oder Oxidation, ein photochemischer Abbau oder ein biologischer Abbau durch Microorganismen sein.

Beispiele für geeignete abbaubare Biozide finden sich beispielsweise in der Gruppe der Phenoxiessigsäuren, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Thiocarbamate, Sulfamide und Halogenaromaten.

Bevorzugte Wirkstoffe sind:

Diuron	3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff 
Triflumuron	1-(2-Chlorbenzoyl)-3-(4-trifluormethoxyphenyl)harnstoff 
Dichlofluanid	N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl- N- phenylsulfamid 

Tolylfluanid	N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl- N- phenylsulfamid 
Fluorfolpet	N-(Fluordichlormethylthiophthalimid) 
Dichlobenil	2,6-Dichlorbenzonitril 

Für die Mikroverkapselung der Biozide kommen die für diesen Einsatzzweck bekannten Materialien, insbesondere Polymere in Frage. Geeignete Polymere sind beispielsweise Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Melaminharze, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polysiloxane, Poly(meth)acrylate sowie Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester. In vielen Fällen ist es vorteilhaft vernetzte Polymere anzuwenden. Als natürliches Polyamid ist Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplex-

koazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Kompexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine und synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd vernetzt werden.

Das mikroverkapselte Biozid kann in der Weise vorliegen, daß ein einzelnes Biozidteilchen von einer Polymerhülle umschlossen wird. Es kann aber auch ein Polymerpartikel vorliegen, in dem eine Vielzahl von Biozidteilchen eingeschlossen sind oder das Biozid molekulardispers vorliegt. Die Mikroverkapselung isolierter Biozidteilchen kann durch bekannte Methoden erfolgen zum Beispiel durch Aufbringen eines fertigen Polymeren aus Lösung durch Ausfällen des Polymers oder Verdampfen des Lösungsmittels. Es ist auch möglich das Polymer durch Aufbaureaktionen, wie Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation auf der Oberfläche des Biozidteilchens zu erzeugen.

Die Herstellung von Polymerpartikel, die eine Vielzahl von Biozidteilchen eingeschlossen enthalten, kann z.B. durch Schmelzencompoundierung und anschließende Zerkleinerung erfolgen. Ein weiteres gut geeignetes Verfahren zur Herstellung von biozidhaltigen Polymerpartikeln ist die Perlpolymerisation. Bei diesem Verfahren werden flüssige Mischungen aus Monomeren und Biozid zu kleinen Tröpfchen zerteilt und ausgehärtet, wobei kugelförmige Partikel erhalten werden, in denen der Wirkstoff eingeschlossen ist. Zur Herstellung biozidhaltiger Perlpolymerisate sind beispielsweise die folgenden monofunktionellen Monomere und multifunktionellen Monomere, die in der Regel als Vernetzer wirken, geeignet: Styrol, Vinyltoluol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitil, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Divinylbenzol, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethachrylat und Allylmethacrylat.

Es wurde gefunden, daß Antifoulingbeschichtungen mit wirkstoffhaltigen Perlpolymerisaten hohe Füllgrade erlauben und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Die mittlere Teilchengröße der mikroverkapselten Biozide beträgt 0.1 bis 200 µm, vorzugsweise 0.2 bis 20 µm.

Der Anteil der mikroverkapselten Biozide beträgt 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Antifoulingbeschichtung.

Als Bindemittel sind die für Beschichtungen bekannten filmbildenden Bindemittel geeignet. Beispielhaft seien genannt: Polyester, Polyacrylate, Polyurethane, Polyamide, chlorierte Kautschuke, Polyvinylchlorid und Polysiloxane. Gut geeignet sind auch sog. 2-K-Systeme, bei denen das Bindemittel aus zwei Reaktivkomponeten in der Beschichtung erzeugt wird. Bevorzugte 2-K-Systeme sind z.B. Polyurethane aus einem Polyester- oder Polyetherdiol und einem Diisocyanat. Durch den Einbau von Polysiloxaneinheiten in z.B. ein Polyetherdiol lassen sich Polyurethane mit Antihafteigenschaften erzeugen. Bindemittel, die überwiegend aus Polysiloxaneinheiten bestehen, sind sowohl als kondensationsvernetzende 1K-Systeme als auch als additionsvernetzende 2K-Systeme verfügbar. Die Bindemittel können aus organischen Lösungsmitteln oder als wäßriger Dispersion verarbeitet werden. Geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzinfraktionen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester und Ether.

Die erfindungsgemäßen Antifoulingbeschichtungsmittel enthalten neben den mikroverkapselten schwermetallfreien Bioziden im allgemeinen neben den Bindemitteln noch gegebenenfalls übliche Hilfsmittel wie z.B. Füllstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Katalysatoren, Inhibitoren, Haftmittel, Lackadditive und/oder gängige Dispergier- bzw. Formulierhilfsmittel. Selbstverständlich können neben den schwermetallfreien Bioziden auch noch schwermetallhaltige Biozide N-(Cyclo-hexyldiazeniumdioxy)-tributylzinn Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer; Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat, Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat, Kupfersalz von 2-Pyridinthiol-1-oxid; Oxide 0wie Tributylzinnoxid, Cu_2O, CuO, ZnO; Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe enthalten sein, wobei dann allerdings der ökologische Vorteil eingeschränkt wird.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Verdeutlichung der Erfindung. Die Erfindung ist nicht auf die Beispiele limitiert.

Beispiel 1

Mikroverkapselung von Diuron (Umhüllung)

In einer Perlmühle wurden

12 g Diuron,
0.06 g Dispergierhilfsmittel (Baykanol SI, Bayer AG),
48 g einer 5%-igen, wäßrigen alkalischen Lösung eines Terpolymerisats aus 24 Gew.-% Methacrylsäure, 36 Gew.-% Methylmethacrylat und 40 Gew.-% Butylacrylat und
10 g Wasser

eingewogen. Die Mischung wurde 20 h geschüttelt, wobei die Diuronpartikel auf eine Größe von 0.5 bis 1.0 µm zerkleinert wurden. Anschließend wurde mit 15 ml 1n-HCl angesäuert, 1 h auf 60°C erhitzt, der Feststoff abfiltriert, mit 30 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 14.2 g microverkapseltes Diuron.

Beispiel 2

Mikroverkapselung von Diuron (Perlpolymerisation)

In einer Kugelmühle wurden 100 g Diuron, 30 g hochdisperse Kieselsäure (HDK H 2000, Wacker Chemie GmbH), 285 g Methylmethacrylat und 15 g Ethylenglycoldimethacrylat 10 h lang bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Anschließend wurden 3 g Dibenzoylperoxid zugesetzt und die erhaltene Mischung in einem 3l-Rührreaktor, der 1.5 l einer 1%igen wäßrigen alkalischen Lösung (mit NaOH auf pH 0,8 eingestellt) eines Copolymerisates aus 50 Gew.-% Methacrylsäure und 50 Gew.-% Methylmethacrylat enthielt, überführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 rpm eingestellt und die Temperatur 2 h bei 78°C und dann 1 h bei 85°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der erhaltene Feststoff durch Dekantieren isoliert, mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 80°C 12 h lang getrocknet. Man erhielt 385 g microverkapseltes Diuron in Form von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 15 µm.

Beispiel 3

Mikroverkapselung von Alsystin (Umhüllung)

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von Diuron Alsystin eingesetzt wurde. Man erhielt 13.5 g microverkapseltes Alsystin.

Beispiel 4

Erfindungsgemäße Beschichtung (Polyvinylacetat)

40 g Polyvinylacetat (Movilith 50, Hoechst AG) wurden in 120 ml Toluol gelöst. In diese Lösung wurden 40 g microverkapseltes Diuron aus Beispiel 3 mit Hilfe eines Schnellrührers dispergiert. Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine mit Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wird 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 100 µm.

Beispiel 5

Erfindungsgemäße Beschichtung (Siliconharz)

11.67 g einer Siliconharzlösung mit einer Viskosität von 3000 mPas enthaltend 77,1% Methylsiliconharz der prozentualen Zusammensetzung $T_{89.3}D_9M_{1.7}$ im Lacklösemittel IsoparG wurden mit weiteren 4 g Lacklösemittel IsoparG verdünnt. In diese Lösung wurden 0,5 g microverkapseltes Diuron aus Beispiel 1 und 0,5 g microverkapseltes Alsystin aus Beispiel 3 mit Hilfe eines Schnellrührers dispergiert. Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine mit Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 150 µm.

Beispiel 6

Vergleichsbeispiel (nicht erfindungsgemäß)

Beispiel 4 wurde wiederholt, wobei anstelle von 40 g microverkapseltem Diuron aus Beispiel 3 (welches 83,33% Wirkstoff enthält) 33,3 g fein gemahlenes nicht microverkapseltes Diuron eingesetzt wurde. Man erhielt eine Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 100 µm. Die Beschichtung war nicht homogen. Es

waren Wirkstoff-Partikel bzw. Wirkstoff-Agglomerate mit dem "unbewaffneten Auge" sichtbar. Die Oberfläche der Beschichtung war rau.

Beispiel 7

Anwendungstest zur Prüfung der Anheftung von benthischen Kieselalgen (Nitzschia usilla) an erfindungsgemäße Beschichtungen

Testorganismus: Kieselalge Nitzschia (benthischen Kieselalge)

Medium: ASW-Medium

Kulturgefäße: Erlenmeyer-Kulturkolben

Testbedingungen: T: 18°C, künstliches Dauerlicht, permanente Bewegung auf einem Taumelschüttler, ohne Zusatzlüftung.

Auswertung: Vergleich der erfindungsgemäßen Beschichtungen bezüglich Bewuchs mit Vergleichsbeispiel 10 und einer mit Epoxidlack beschichteten Metallplatte. Der Grad des Bewuchses wird folgendermaßen gekennzeichnet:

+++ : gleichmäßig starker Bewuchs
++ : geringer Bewuchs
+ : ganz geringer Bewuchs
- : kein Bewuchs

Beispiel		Bewuchs nach 14 Tagen
7 A	14 Tage Exposition der erfindungsgemäßen Beschichtung aus Beispiel 5 unter o.g. Testbedingungen	-
7 B Vergleich	mit Epoxidlack beschichtete Metallplatte, Exposition wie bei 7 A	+++

Ergebnis der Anwendungsbeispiele:

Die erfindungsgemäße Beschichtung aus Beispiel 5 zeigte unter den angegebenen Testbedingungen keinen Bewuchs (-).

Eine mit einem Epoxidlack beschichtete Metallplatte zeigte dagegen in Beispiel 7 B einen gleichmäßig starken Bewuchs (+++).

Patentansprüche

1. Mittel auf der Basis von Filmbildnern und schwermetallfreien Bioziden, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide mikroverkapselt sind.

2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide in Seewasser abbaubar sind.

3. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide im Meerwasser bei 25°C eine Halbwertszeit von weniger als 180 Tagen aufweisen.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Mittel zusätzlich anorganische Pigmente, organische Pigmente, Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind und/oder üblichen Hilfsmittel wie Füllstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Inhibitoren, Haftmittel, Lackadditive und/oder gängige Dispergier- bzw. Formulierhilfsmittel enthält.

5. Verwendung von mikroverkapselten schwermetallfreien Bioziden in Antifoulingmitteln und Antifoulingbeschichtungen.

6. Verfahren zur Herstellung von Antifoulingmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die für Antifoulingmittel verwendbaren Bestandteile mit mindestens einem mikroverkapselten schwermetallfreien Biozid versetzt.

7. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 6 erhältlichen Antifoulingmittel.

8. Verfahren zur Herstellung von Antifoulingbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel enthaltend mindestens ein mikroverkapseltes schwermetallfreies Biozid auf die zu schützenden Gegenstände aufträgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 97/05627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D5/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22 March 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 75308n, "ANTIFOULING PAINTS FOR SHIPS BOTTOMS" XP002052505 & JP75148429 A see abstract	1,2,4-8
X	EP 0 679 333 A (ROHM AND HAAS) 2 November 1995 see claims 1,9	1,2,4-8
X	EP 0 328 335 A (WAITOMO INDUSTIAL INVESTMENTS) 16 August 1989 see claims 1,5,7,11-13	1,2,4-8

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
19 February 1998	06/03/1998

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Beyss, E

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

...formation on patent family members

Inter ...nal Application No
PCT/EP 97/05627

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 679333 A	02-11-95	AU 1655795 A	09-11-95
		BR 9501797 A	05-03-96
		CA 2147564 A	29-10-95
		CN 1114525 A	10-01-96
		JP 7300401 A	14-11-95
EP 328335 A	16-08-89	US 4866106 A	12-09-89
		AU 2968789 A	10-08-89
		CA 1338993 A	11-03-97
		CN 1039829 A,B	21-02-90
		JP 2070769 A	09-03-90
		US 4990547 A	05-02-91
		US 5096488 A	17-03-92
		US 5173110 A	22-12-92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05627

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D5/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22.März 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 75808n, "ANTIFOULING PAINTS FOR SHIPS BOTTOMS" XP002052505 & JP75148429 A siehe Zusammenfassung ---	1,2,4-8
X	EP 0 679 333 A (ROHM AND HAAS) 2.November 1995 siehe Ansprüche 1,9 ---	1,2,4-8
X	EP 0 328 335 A (WAITOMO INDUSTIAL INVESTMENTS) 16.August 1989 siehe Ansprüche 1,5,7,11-13 -----	1,2,4-8

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
19.Februar 1998	06/03/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Beyss, E

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05627

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 679333 A	02-11-95	AU 1655795 A	09-11-95
		BR 9501797 A	05-03-96
		CA 2147564 A	29-10-95
		CN 1114525 A	10-01-96
		JP 7300401 A	14-11-95
EP 328335 A	16-08-89	US 4866106 A	12-09-89
		AU 2968789 A	10-08-89
		CA 1338993 A	11-03-97
		CN 1039829 A,B	21-02-90
		JP 2070769 A	09-03-90
		US 4990547 A	05-02-91
		US 5096488 A	17-03-92
		US 5173110 A	22-12-92